

getrennten Bausteine, recht gering: Die C-O-Bindungslänge bei **1** ist mit 1.138 Å nur unwesentlich kürzer als im freien CO (1.150 Å), und der SiH₂⁺-Teil von **1** weist eine Verkürzung der Si-H-Bindung um 0.008 Å und eine Aufweitung des HSiH-Winkels um 0.56° auf. Mit diesem geometrischen Änderungen korrespondieren auch die in Tabelle 2 zusammengestellten Schwingungsfrequenzen. Die Energie für die Dissoziation von **1** in SiH₂⁺ und CO beträgt 41.1 kcal mol⁻¹.

Für die Koordination von SiH₂⁺ an das Sauerstoffende von CO existiert auf der Hyperfläche ebenfalls ein Minimum, und zwar für die nichtplanare Struktur **2**. Während **2** 23.4 kcal mol⁻¹ weniger stabil ist als **1**, sind die Bindungsverhältnisse und die Geometrien recht ähnlich. Das Radikal- und das Ladungszentrum sind wiederum weitgehend am Silicium lokalisiert ($\rho = 0.98$ e, $q = 0.94$ e), die SiH₂-Einheit ist stark gewinkelt (95.3°), und die Si-H- und C-O-Bindungslängen sind mit 1.461 Å bzw. 1.163 Å den für **1** bestimmten recht ähnlich. Auch die Analyse der Schwingungsfrequenzen unterstreicht die Beschreibung von **2** als einen Komplex von SiH₂⁺ und OC. Die C-O-Schwingung von 2047 cm⁻¹ für **2** weist ebenfalls auf eine weitgehend ungestörte C-O-Einheit hin. Hiermit verträglich ist auch die Zunahme der C-O-Bindungslänge bei **2** um nur 0.025 Å im Vergleich zu **1**. Mit der geringen Störung korrespondieren auch der lange Si-O-Abstand von 2.025 Å und die niedrige Frequenz von 298 cm⁻¹ der Si-O-Schwingung. Auch die symmetrische und die asymmetrische Si-H-Schwingung von 2383 bzw. 2454 cm⁻¹ bei **2** sind energetisch den Schwingungen von freiem SiH₂⁺ (2334 bzw. 2414 cm⁻¹) sehr ähnlich. Für die Dissoziation von **2** zu SiH₂⁺ und CO erhalten wir als Energie 17.7 kcal mol⁻¹. Erwartungsgemäß ist die Wechselwirkung des unbesetzten p-Orbitals des SiH₂⁺-Fragments mit einem freien Elektronenpaar am Sauerstoff energetisch wesentlich weniger attraktiv als die mit dem Elektronenpaar des Kohlenstoffs von CO.

Auch für das Radikalkation von 2-Silaketen (H₂CSiO⁺ **3**) erhält man ein Minimum auf der Hyperfläche. Energetisch sind **3** und **2** ähnlich. Einige Strukturdetails verdienen betont zu werden: 1) Im Gegensatz zu **1** und **2** entspricht bei **3** die planare Form mit C_{2v}-Symmetrie dem Minimum. 2) Die Si-O-Bindung in **3** ist mit 1.524 Å etwas kürzer als in isoliertem 2 Σ^+ -SiO⁺ (1.542 Å). Hiermit korrespondiert eine Zunahme der Si-O-Schwingungsfrequenz (1321 cm⁻¹) um 271 cm⁻¹ bezogen auf SiO⁺. 3) Der Si-C-Abstand in **3** liegt mit 1.795 Å zwischen dem einer Si-C-Einfachbindung (in Methylsilan 1.867 Å) und dem einer Si-C-Doppelbindung (in Vinylidensilandiyl 1.709 Å)^[12]. Alle diese Daten weisen darauf hin, daß **3** formal einem Silaketen entspricht, bei dem ein Elektron aus der Si-C-Doppelbindung entfernt wurde. Als Folge hiervon entsteht ein Radikalion mit formaler Trennung von Radikal- und Ladungszentrum („distonisches“ Ion^[13]). Der Kohlenstoff trägt das ungepaarte Elektron ($\rho = 1.08$ e) und das Silicium die Ladung ($q = 1.30$ e).

Der Befund, daß das globale Minimum auf der [C, H₂, Si, O]⁺-Hyperfläche der planaren C_{2v}-Struktur H₂COSi⁺ **4** entspricht, ist deshalb überraschend, weil bei den Ketenanaloga H₂COC⁺ ca. 63 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als H₂CCO⁺^[4c]. Aus der Analyse der Geometriedaten und der Ladungsverteilung folgt, daß **4** nicht so sehr einem Komplex aus CH₂O und Si⁺ entspricht, als vielmehr durch die Kombination CH₂/OSi⁺ beschrieben werden sollte. Beispielsweise ist der C-O-Abstand in **4** mit 1.369 Å deutlich länger als der einer typischen C-O-Doppelbindung (in H₂CO 1.208 Å), während die Si-O-Bindung in **4** nur 0.033 Å länger ist als in isoliertem 2 Σ^+ -SiO⁺. Auch die C-H-Bindungslänge und der HCH-Winkel von **4** sind den für ³CH₂ berechneten Daten (1.073 Å bzw. 131°C) recht ähnlich. Wie **3** ist auch **4** ein distonisches Ion. Der Kohlenstoff trägt das ungepaarte Elektron ($\rho = 1.291$ e) und das

Silicium die Ladung ($q = 1.154$ e). Versuche, für **4** eine abgewinkelte Form auf der Hyperfläche zu lokalisieren, scheiterten; das auf dem UHF-Niveau gefundene C_s-Minimum entspricht auf dem MP 2/6-31 G **-Niveau keinem stationären Punkt.

Eingegangen am 27. Mai 1991 [Z 4652]

CAS-Registry-Nummern:

1, 136034-35-0; 3, 136034-36-1; 4, 136034-37-2; SiH₂, 13825-90-6; SiH₂⁺, 28149-31-7; CO, 630-08-0; CO⁺, 12144-04-6.

- [1] a) R. Srinivas, D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **175** (1990) 575; b) *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 52; c) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **107** (1991) 369; d) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 5970.
- [2] R. Srinivas, D. K. Böhme, J. Hrušák, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [3] Für hervorragende Übersichten siehe a) H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 283; b) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419; c) H. Bock, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1627; d) S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Silicon Compounds*, Wiley Interscience, New York 1989.
- [4] a) K. Tanaka, M. Yoshimine, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7655; b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1869; c) W. J. Bouma, P. M. W. Gill, L. Radom, *Org. Mass Spectrom.* **19** (1984) 610; d) G. Vacek, B. T. Colegrave, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **177** (1991) 468.
- [5] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople: Gaussian Incl., Pittsburgh, PA, USA 1988.
- [6] J. A. Pople, K. Raghavachari, M. J. Frisch, J. S. Binkley, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6389.
- [7] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650.
- [8] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618.
- [9] a) J. A. Pople, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** (1982) 806; b) H. Guo, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 1719; c) Y. Apeloig in [3d], Kap. 2; d) H. Bock, B. Solouki in [3d], Kap. 9.
- [10] T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1031.
- [11] C. A. Arrington, J. T. Petty, S. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6240.
- [12] G. Frenking, R. B. Remington, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2169.
- [13] Für eine Definition und für eine Übersicht siehe a) B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5805; b) S. Hammerum, *Mass Spectrom. Rev.* **7** (1988) 123.

Lösungsmittelabhängigkeit des photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfers: Kriterien für den Entwurf von Systemen mit rascher, lösungsmittelunabhängiger Ladungstrennung **

Von Jan Kroon, Jan W. Verhoeven*,

Michael N. Paddon-Row* und Anna M. Oliver

Professor Kurt Schaffner zum 60. Geburtstag gewidmet

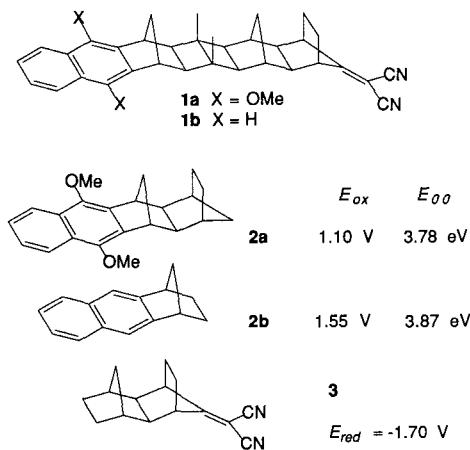
Der photoinduzierte Elektronentransfer ist, wie seine Bedeutung für die Photosynthese eindeutig zeigt, eine der vielseitigsten und möglicherweise effizientesten Methoden für die Umwandlung von Lichtenergie in nutzbare (elektro)chemische Energie. Mittlerweile ist bekannt^[11], daß sich bei-

[*] Prof. Dr. J. W. Verhoeven, Dr. J. Kroon
Laboratory of Organic Chemistry, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 129, NL-1018 WS Amsterdam (Niederlande)

Prof. Dr. M. N. Paddon-Row, Dr. A. M. Oliver
Department of Chemistry, University of New South Wales
P.O. Box 1, Kensington, N.S.W. 2033 (Australien)

[**] Teile dieser Arbeit wurden von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) mit finanzieller Hilfe durch die Netherlands Organization for the Advancement of Research (NWO) gefördert. Für weitere Unterstützung danken wir dem Australian Research Council.

spielsweise in synthetischen Donor(D)-„Brücke“-Acceptor(A)-Systemen Ladungstrennungen über sehr große Entferungen realisieren lassen; dies hängt allerdings entscheidend von einer Anzahl von Faktoren ab, die sowohl mit der Struktur des Systems selbst als auch mit dessen Umgebung verknüpft sind. Sowohl unsere als auch andere Arbeitsgruppen haben experimentell und theoretisch die Frage untersucht, welche strukturellen Voraussetzungen die Brücke zu erfüllen hat, um eine ausreichend starke elektronische Kopplung über große Entferungen zu ermöglichen^[2-9]. Dabei haben wir gelegentlich bemerkenswerte Unterschiede in der Solvensabhängigkeit der Geschwindigkeit der Ladungstrennung bei strukturell sehr ähnlichen D-Brücke-A-Systemen festgestellt und auf die möglicherweise entscheidende Rolle der wechselseitigen Abhängigkeit von Stabilisierung und Neuordnung des Lösungsmittels aufmerksam gemacht^[5, 10]. In der vorliegenden Arbeit wird dieser wichtige Aspekt quantifiziert durch Vergleich des Lösungsmittleinflusses auf die Geschwindigkeit der photoinduzierten Ladungstrennung in den völlig starren und strukturell verwandten Systemen **1a** und **1b** (Schema 1), für die kinetische Daten in einer Vielzahl von Lösungsmitteln aufgenommen werden konnten. Weiterhin wird gezeigt, daß sich durch Betrachtung des Zusammenspiels von Stabilisierung und Neuordnung des Lösungsmittels Kriterien für den Entwurf von Systemen formulieren lassen, in denen eine Medium-unabhängige Ladungstrennung mit der für einen gegebenen D/A-Abstand maximale Geschwindigkeit möglich ist.



Schema 1. Strukturen und wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Systeme.

Wie Rehm und Weller zeigen konnten^[11, 12], läßt sich die freie Standardenthalpie („Triebkraft“) des photoinduzierten Elektronentransfers zwischen zwei neutralen D- und A-Einheiten in einem Medium mit einer statischen Dielektrizitätskonstante ϵ_s über Gleichung (1) abschätzen, die sich zu Gleichung (2) umschreiben läßt. Der Parameter P (die „polare“

$$\Delta G = e[E_{ox}(D) - E_{red}(A)] - E_{oo} - \frac{e^2}{\epsilon_s R_c} - \frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{37} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (1)$$

$$\Delta G = P - \frac{e^2}{\epsilon_s R_c} - \frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{37} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (2)$$

Triebkraft) ist der Grenzwert von ΔG für eine Ladungstrennung in einem polaren Medium über einen unendlich großen Abstand; dieser Wert ist aus den unabhängig bestimmten Redoxpotentialen und Anregungsenergien E_{oo} der getrennten D- und A-Einheiten leicht erhältlich.

Die Oxidationspotentiale (gemessen in Acetonitril gegen eine gesättigte Kalomelelektrode) und Anregungsenergien

der relevanten D-Modellsysteme **2a** und **2b** sowie das Reduktionspotential des A-Modellsystems **3** sind in Schema 1 zusammengefaßt. In Abbildung 1 ist ΔG gegen ϵ_s für einen Zentrenabstand von $R_c = 11.4 \text{ \AA}$ ^[13] und einen mittleren Ionenradius von $r = 4.5 \text{ \AA}$ ^[5] aufgetragen. Aus diesen Kurven wird deutlich, daß bei **1a** eine photoinduzierte Ladungstrennung in nahezu allen Lösungsmitteln einschließlich gesättigten Kohlenwasserstoffen ($\epsilon_s \approx 2$) thermodynamisch möglich sein sollte, während bei **1b** eine zusätzliche Solvensstabilisierung ($\epsilon_s \geq 3$) notwendig ist.

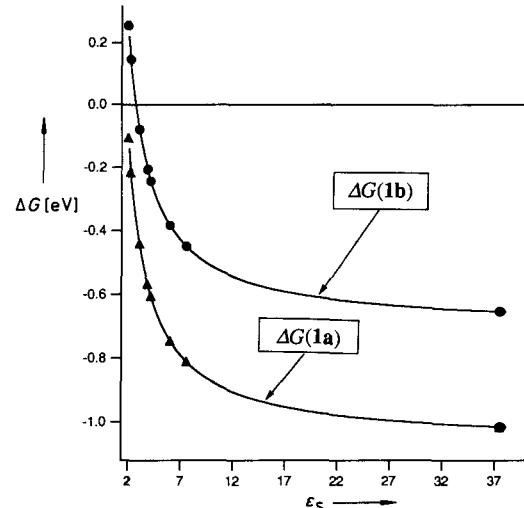


Abb. 1. Änderung der freien Standardenthalpie (ΔG) bei der photoinduzierten Ladungstrennung in **1a** und **1b** als Funktion der Dielektrizitätskonstante ϵ_s des Lösungsmittels. Die Symbole (▲ : **1a**; ● : **1b**) kennzeichnen die Werte für die entsprechenden eingesetzten Lösungsmittel (vgl. Tabelle 1).

Unsere experimentellen Ergebnisse (vgl. Tabelle 1) stehen mit dieser Vorhersage in Einklang. So verläuft bei **1a**, wie schon berichtet^[5], die photoinduzierte Ladungstrennung in allen untersuchten Lösungsmitteln sehr schnell, im Falle von **1b** dagegen, mit der Ausnahme von Benzol ($\epsilon_s = 2.28$), nur für $\epsilon_s > 3.1$ mit meßbarer Geschwindigkeit. Dies liegt offensichtlich an spezifischen Lösungsmittelleffekten, die mit Gleichung (1) nicht erklärt werden können, jedoch unterstreichen diese Daten insgesamt einmal mehr^[14] den Nutzen dieser Gleichung für die Abschätzung von ΔG .

Tabelle 1. Geschwindigkeit (k_{et}) der photoinduzierten Ladungstrennung in **1a** und **1b**, berechnet aus der Fluoreszenzlebensdauer in verschiedenen Lösungsmitteln.

Solvans	ϵ_s	n^2	1a $10^{-7} k_{et} [\text{s}^{-1}]$ [a]	1b $10^{-7} k_{et} [\text{s}^{-1}]$ [b]
Cyclohexan	2.02	2.03	2100	<0.1
Benzol	2.28	2.25	5200	1.4
Di-n-butylether	3.10	1.96	4700	<0.1
Diisopropylether	3.88	1.87	—	0.5
Diethylether	4.20	1.83	4700	1.4
Ethylacetat	6.02	1.88	4500	3.9
Tetrahydrofuran	7.58	1.98	6700	6.5
Acetonitril	37.5	1.81	3000	11

[a] Werte aus [5]. [b] In Analogie zu **1a** [5] wurden die Geschwindigkeiten für **1b** durch Vergleich der Naphthalin-Fluoreszenzlebensdauer von **1b** und **2b** bestimmt: $k_{et}(\mathbf{1b}) = (\tau(\mathbf{1b}))^{-1} - (\tau(\mathbf{2b}))^{-1}$. Im Rahmen der von uns eingesetzten Lösungsmittel war die Fluoreszenzlebensdauer von **2b** (59 ± 3 ns) nur wenig solvensabhängig, wohingegen die Fluoreszenzlebensdauer von **1b** von 60 ns in Cyclohexan auf 8 ns in Acetonitril abnahm.

Betrachtet man die Daten in der Tabelle genauer, so zeigt sich für **1a** und **1b** in dem für beide Moleküle negativen Bereich von ΔG ein drastischer Unterschied in der Lösungsmittelabhängigkeit von k_{et} . Während k_{et} für **1a** über das gesamte Spektrum der eingesetzten Lösungsmittel nur eine geringe Abhängigkeit von ϵ_s zeigt, nimmt diese Größe im Fall von **1b** bei gleichzeitiger Verzehnfachung von ϵ_s (d. h. beim Übergang von Diisopropylether zu Acetonitril) um mehr als eine Größenordnung zu. Noch auffälliger ist, daß unter Bedingungen mit nahezu identischem ΔG , beispielsweise **1a** in Di-n-butylether ($\Delta G = -0.44$ eV) und **1b** in Tetrahydrofuran ($\Delta G = -0.45$ eV), der Prozeß in **1a** um fast drei Größenordnungen schneller abläuft als in **1b**.

Diese Beobachtung führt zu einer wichtigen Verallgemeinerung: Obwohl eine geringere innere Triebkraft ΔG , wie beispielsweise in **1b** im Vergleich zu **1a**, durch Verwendung eines Lösungsmittels mit hohem ϵ_s kompensiert werden kann, erniedrigt dies offensichtlich nicht im selben Maß die Energiebarriere ΔG^\ddagger für den Elektronentransfer.

Wir haben bereits zuvor^[19] einen ähnlichen Unterschied im solvensspezifischen Verhalten von zwei anderen starren D-Brücke-A-Systemen anhand einer qualitativen Diskussion der Schnittkurven von Energiefächern erklärt. Dieser Aspekt wird nun im folgenden mit Hilfe der Marcus-Gleichung^[15] für ΔG^\ddagger [Gl. (3)], die ΔG^\ddagger mit ΔG und der Gesamtenergie λ für die Umstrukturierung des Systems in Beziehung setzt, etwas quantitativer diskutiert. Die letztgenannte Größe läßt sich auch als Summe aus einem inneren Anteil und einem lösungsmittelabhängigen Anteil formulieren ($\lambda = \lambda_{in} + \lambda_s$). Unter Verwendung ähnlicher Näherungen wie bei der Ableitung von Gleichung (1) läßt sich die Energie λ_s für die Umstrukturierung des Lösungsmittels^[16] durch Gleichung (4) ausdrücken, wobei mit n der Brechungsindex des Lösungsmittels bezeichnet ist. Abbildung 2 zeigt die aus

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (3)$$

$$\lambda_s = e^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_c} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (4)$$

den Gleichungen (1)–(4) berechneten ΔG^\ddagger -Werte für **1a** und **1b** für die verwendeten Lösungsmittel (vgl. Tabelle 1) sowie als stetige Funktion von ϵ_s bei konstantem Brechungsindex

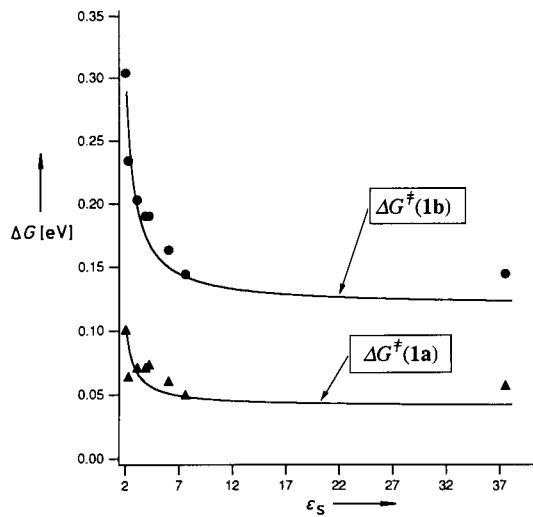


Abb. 2. Nach den Gleichungen (1)–(4) berechnete Aktivierungsbarriere der photoinduzierten Ladungstrennung in **1a** (▲) und **1b** (●) für verschiedene Lösungsmittel. Die durchgezogenen Linien wurden für $n^2 = 2$ berechnet.

$n^2 = 2$, einer für die meisten (organischen) Lösungsmittel vernünftigen Näherung. Bei der Berechnung von ΔG^\ddagger wurde für **1a** der bekannte λ_{in} -Wert von 0.6 eV^[5] verwendet.

In Übereinstimmung mit dem Experiment sind die für **1a** vorhergesagten ΔG^\ddagger -Werte für alle ϵ_s klein. Im Gegensatz dazu nimmt ΔG^\ddagger im Falle von **1b** mit steigendem ϵ_s anfanglich stark ab, erreicht aber bald aufgrund der sich in ihrer Wirkung kompensierenden Änderungen von λ_s und ΔG einen konstanten Wert von ca. 0.14 eV. In (sehr) polaren Lösungsmitteln nähert sich daher die Differenz zwischen den Energiebarrieren von **1a** und **1b** dem Wert 0.1 eV an, was auf ein Verhältnis $k_{et}(1a)/k_{et}(1b) = 50$ schließen läßt. Der größte Teil des experimentell bestimmten Verhältnisses von etwa 300 (vgl. Tabelle 1) ist somit erklärt. Dieser Wert ließe auf eine Differenz zwischen den Energiebarrieren von 0.15 eV schließen; man sollte jedoch beachten, daß die Abweichung teilweise auch tatsächlich auf Unterschiede in der elektronischen Kopplung in **1a** und **1b** zurückzuführen sein könnte, die auf unterschiedlichen Donor-Orbitalkoeffizienten und/oder -symmetrien beruhen^[17]. Dieser Aspekt wird derzeit eingehender untersucht.

Die experimentellen und theoretischen Resultate lassen darauf schließen, daß dieselben Kriterien bezüglich E_{ox} (D), E_{red} (A) und E_{00} , die einem System eine optimal schnelle photoinduzierte Ladungstrennung ermöglichen, deren Geschwindigkeit auch nahezu lösungsmittelunabhängig machen. Mit der Überprüfung der Lösungsmittelabhängigkeit hat man somit eine praktische experimentelle Methode zur Verfügung, die Auskunft darüber gibt, ob die Geschwindigkeit der Ladungstrennung optimiert ist. Dieser äußerst bemerkenswerte Zusammenhang zwischen dem Maß, in dem die Geschwindigkeit des Elektronentransfers von der Lösungsmittelpolarität abhängt sowie die Abweichung der Geschwindigkeit von ihrem Optimalwert ist in Abbildung 3 dargestellt, in der die Energiebarriere für den Elektronentransfer in Systemen mit den geometrischen Eigenschaften von **1a** und **1b**, d. h. $R_c = 11.4$ und $r = 4.5$ Å, als Funktion von ϵ_s und der polaren Triebkraft P aufgetragen ist. Die ΔG^\ddagger -Kurven in Abbildung 2 sind Schnitte durch die Fläche

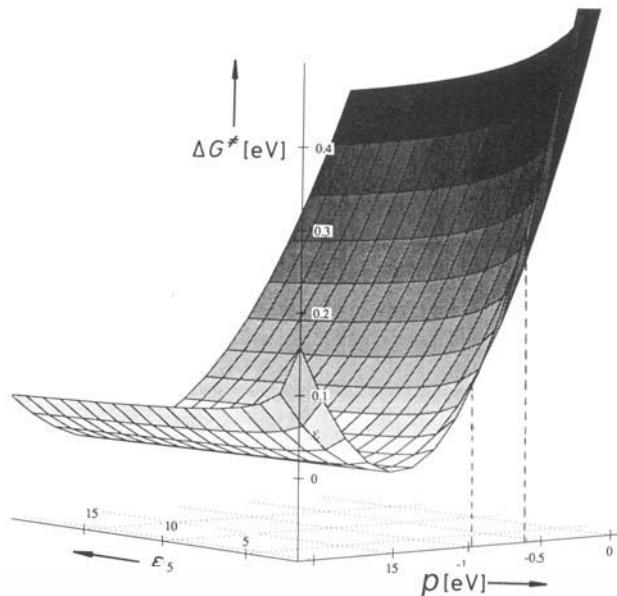


Abb. 3. Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger [eV] der photoinduzierten Ladungstrennung für Systeme mit $\lambda_{in} = 0.6$ eV, $R_c = 11.4$ Å und $r = 4.5$ Å als Funktion der Dielektrizitätskonstante ϵ_s des Lösungsmittels und der polaren Triebkraft P [eV] bei konstantem Brechungsindex ($n^2 = 2$). Die senkrechten gestrichelten Linien kennzeichnen die P -Werte für **1a** (-0.98 eV) und **1b** (-0.62 eV).

in Abbildung 3 bei zwei spezifischen Werten von P ($P = -0.98$ eV in **1a** und $P = -0.62$ eV für **1b**).

Die Beobachtung, daß in Abbildung 3 bei $\Delta G^\ddagger = 0$ parallel zur ε_s -Achse ein einzelnes Tal in der Energiefläche auftritt, zeigt, daß es genau einen P -Wert (= P_{opt}) gibt, bei dem die Geschwindigkeit des Elektronentransfers einen Optimalwert erreicht und gleichzeitig nahezu lösungsmittelunabhängig ist. Aus den obigen Gleichungen erhält man, unter Berücksichtigung von $\Delta G^\ddagger = 0$, Gleichung (5). Dieser Gleichung ist zu entnehmen, daß P_{opt} zwar unabhängig von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, aber abhängig vom Abstand der getrennten Ladungen ist. Da aber λ_{in} und der

$$P_{opt} = -\lambda_{in} - \frac{e^2}{n^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_c} \right) + \frac{e^2}{37r} \approx -\lambda_{in} - \frac{e^2}{n^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_c} \right) \quad (5)$$

mittlere Ionenradius r hauptsächlich durch die Struktur der verwendeten D- und A-Einheiten festgelegt sind und da gleichzeitig n kaum vom eingesetzten Lösungsmittel abhängt, ist die Bedingung in Gleichung (5) für eine gegebene D/A-Kombination nur für einen einzigen Abstand R_c der getrennten Ladungen erfüllt, unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel. In der Tat wäre bei dem durch die Strukturen der Verbindungen **1a** und **1b** vorgegebenen Abstand $R_c = 11.4$ Å (unter Annahme identischer λ_{in} und r) ein P_{opt} -Wert von -1.57 eV (vgl. Abb. 3) notwendig, um die Energiebarriere für den Elektronentransfer in allen Lösungsmitteln verschwinden zu lassen. Offensichtlich erfüllt **1a** ($P = -0.98$ eV), in Übereinstimmung mit unseren experimentellen Resultaten, diese Bedingung eher als **1b** ($P = -0.62$ eV). Interessanterweise läßt sich mit Gleichung (5) auch P_{opt} für Ladungstrennung über sehr große Entfernungen ($R_c \gg r$) definieren; d.h. $P_{opt}(R_c \rightarrow \infty) = -\lambda_{in} - e^2/n^2r$; für die hier diskutierten D/A-Kombinationen ergibt dies einen Wert von 2.2 eV.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Anwendung von Gleichung (5) nützlich zur Erstellung von Kriterien für den Entwurf von Systemen ist, in denen eine Ladungstrennung bei gegebenem Abstand mit optimaler Geschwindigkeit ablaufen kann. Die Geschwindigkeit ist hierbei unabhängig von Einflüssen des Mediums und der Temperatur, da unter den bei P_{opt} gegebenen Bedingungen (keine Energiebarriere) die Energie für die Neuordnung des Systems über den präexponentiellen Faktor nur einen geringen Einfluß ($\lambda^{-0.5}$) auf die Geschwindigkeit des Prozesses hat. Ähnliches gilt für die Temperatur. Da in solchen Systemen der Übergangszustand für die Ladungstrennung ohne Umorientierung des Lösungsmittels erreicht werden kann, läßt sich vorhersagen, daß in Systemen, in denen die Ladungstrennung bei P_{opt} abläuft, die Viskosität und Relaxationsgeschwindigkeit des Mediums eine untergeordnete Rolle spielen werden.^[18–20]

Eingegangen am 12. April 1991 [Z 4567]

- [1] M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- [2] P. Pasman, F. Rob, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5127–5133.
- [3] M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan in J. Lieberman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 6, VCH Publishers, New York 1989, Kap. 3.
- [4] D. N. Beratan, J. J. Hopfield, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1584–1594.
- [5] H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3258–3269.
- [6] A. M. Oliver, D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.* **150** (1988) 366–373.
- [7] J. M. Lawson, D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, J. Kroon, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Lett.* **164** (1989) 120–125.

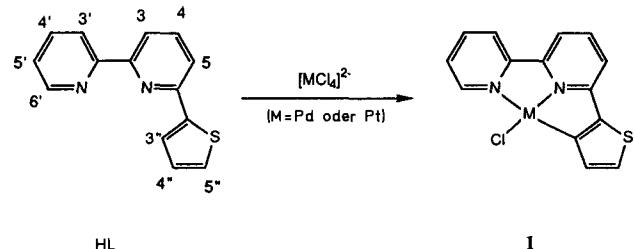
- [8] M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **167** (1990) 432–438.
- [9] A. Broo, S. Larsson, *Chem. Phys.* **148** (1990) 103–115.
- [10] P. Pasman, G. F. Mes, N. W. Koper, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5839–5843.
- [11] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73** (1969) 834–845.
- [12] A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **133** (1982) 93–98.
- [13] D. C. Craig, M. N. Paddon-Row, *Aust. J. Chem.* **40** (1987) 1951–1964.
- [14] G. L. Gaines, M. P. O’Neil, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, M. R. Wasilewski, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 719–721.
- [15] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 679–701.
- [16] N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 557–580.
- [17] H. Oevering, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, J. M. Warman, *Tetrahedron* **45** (1989) 4751–4766.
- [18] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1114–1118.
- [19] H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.* **138** (1987) 237–243.
- [20] M. J. Weaver, G. E. McManis III, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 294–300

Metall-Ionen-abhängige Regioselektivität bei Cyclometallierungsreaktionen **

Von *Edwin C. Constable**, *Roland P. G. Henney*,
Paul R. Raithby und *Lynn R. Sousa*

Cyclometallierte Verbindungen enthalten mehrzählige Chelatliganden mit einem anionischen C-Donorzentrum^[1]. Besonderes Interesse gilt in jüngster Zeit Komplexen, bei denen das C-Donorzentrum des Chelatliganden formal ein Aryl-Anion ist^[2]. Wir untersuchen seit kurzem, welche Einflüsse die Bildung derartiger Komplexe begünstigen^[3, 4]. Der Ligand 6-(2-Thienyl)-2,2'-bipyridin (HL) beispielsweise zeigt eine vielseitige Koordinationschemie und kann je nach Metallatom als N-, N,N-, N,N,S- oder N,N,C-Donorligand fungieren^[3, 4]. Im folgenden beschreiben wir das Verhalten von HL gegenüber d⁸-Metallzentren und korrigieren in diesem Zusammenhang eine von uns falsch interpretierte Struktur eines Gold(III)-Komplexes^[4].

Die Reaktion von HL mit K₂[MCl₄] (M=Pd oder Pt) in wäßriger Acetonitril-Lösung bei Raumtemperatur führt direkt und nahezu quantitativ zur Bildung der cyclometallierten Komplexe [MLCl]**1**, die als gelbbraune, mikrokristalline Feststoffe anfallen. Beide Verbindungen zeigen im FAB-



1

Massenspektrum (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix) Signale, die den Ionen [ML]⁺ und [MLCl]⁺ entsprechen. Die ¹H-NMR-

[*] Dr. E. C. Constable, Dr. R. P. G. Henney, Dr. P. R. Raithby
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)
Professor L. R. Sousa
Department of Chemistry, Ball State University
Muncie, IN 47306 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (Stipendium für R. P. G. H.) gefördert. Wir danken ferner der Royal Society of Great Britain für ihre Hilfe bei der Spektrometerbeschaffung sowie der Firma Johnson Matthey für ihre Unterstützung und eine Spende von Edelmetallsalzen.